

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局



(43) 国際公開日  
2003 年 7 月 31 日 (31.07.2003)

PCT

(10) 国際公開番号  
WO 03/062295 A1

- (51) 国際特許分類: C08G 18/32, C08L 75/04 (INOKAMI, Kiyotaka) [JP/JP]; 〒671-0122 兵庫県 高砂市 北浜町北脇 3 2-6 8 Hyogo (JP).
- (21) 国際出願番号: PCT/JP03/00491
- (22) 国際出願日: 2003 年 1 月 21 日 (21.01.2003) (74) 代理人: 三浦 良和 (MIURA, Yoshikazu); 〒102-0083 東京都 千代田区 麹町 5 丁目 4 番地 クロスサイド麹町 Tokyo (JP).
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語 (81) 指定国 (国内): CN, KR, US.
- (30) 優先権データ: 特願 2002-14893 2002 年 1 月 23 日 (23.01.2002) JP (84) 指定国 (広域): ヨーロッパ特許 (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, SI, SK, TR).
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): ダイセル化学工業株式会社 (DAICEL CHEMICAL INDUSTRIES, LTD.) [JP/JP]; 〒590-0905 大阪府 堺市 鉄砲町 1 番地 Osaka (JP). 添付公開書類:  
— 国際調査報告書
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 井神 清隆
- 2 文字コード及び他の略語については、定期発行される各 PCT ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: RESIN WITH FUNCTION OF OXIDATION INHIBITION AND EMULSION THEREOF

(54) 発明の名称: 酸化防止機能性樹脂およびそのエマルション

(57) Abstract: A resin emulsion having the function of oxidation inhibition obtained by subjecting an antioxidant (A) having two or more alcoholic hydroxy groups, a polyol compound (B) as an optional ingredient, a compound (C) having a carboxy group and an active-hydrogen group, and an organic polyisocyanate (D) to a urethane formation reaction in an organic solvent, neutralizing the resultant resin solution with a neutralizing agent (E), and then dispersing the solution in water. A resin having the function of oxidation inhibition is obtained from the emulsion.

(57) 要約:

本発明により、アルコール性水酸基を 2 個以上有する酸化防止剤 (A)、必要に応じて使用されるポリオール化合物 (B)、カルボキシル基及び活性水素基を含有する化合物 (C) 及び有機ポリイソシアネート (D) とを有機溶媒中でウレタン化反応し、得られる樹脂溶液を中和剤 (E) により中和した後、水に分散することにより酸化防止機能を有する樹脂エマルションが得られ、さらに、酸化防止機能性樹脂が得られる。

## 明 細 書

## 酸化防止機能性樹脂およびそのエマルション

## 技術分野

本発明は、酸化防止機能性樹脂、酸化防止機能性樹脂のエマルション、酸化防止機能性樹脂の水性エマルション、酸化防止機能性樹脂エマルションを含む樹脂エマルション組成物、及び酸化防止機能性樹脂水性エマルションを含む樹脂水性エマルション組成物に関する。樹脂エマルション組成物又は樹脂水性エマルション組成物から得られる樹脂は耐光性及び耐薬品性に優れる。

## 背景技術

近年、環境への配慮から、例えば自動車、電気・電子、建築等の広範な産業分野において使用されている合成樹脂エマルションの水性化が行われている。これらの樹脂水性エマルションから得られた樹脂は日光等の紫外線を含む光や熱に晒されると、紫外線や熱によって劣化や変色を受け、分子量低下ひいては強度低下を起こすという欠点を有している。

樹脂の紫外線や熱に対する耐久性(耐光性)を向上させるために、樹脂水性エマルションに酸化防止剤を添加することが通常行われている(例えば、特開平7-138522号公報等)。このような酸化防止剤としては、例えば2,6-ジ-tert-ブチル-4-メチルフェノール、1,3,5-トリメチル-2,4,6-トリス-(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジル)-ベンゼン、n-オクタデシル-3-(3',5'-ジ-tert-ブチル-4'-ヒドロキシフェニル)プロピオネート等が知られている。

しかしながら、これら従来の酸化防止剤は粉末状で、かつ、エマルション中の樹脂や水との親和性に劣るため、これらを樹脂の水性エマルションに添加すると種々の不都合を生ずる。例えば酸化防止剤の分散性が悪く、経時的に酸化防止剤の沈降が起こる。それにより、樹脂水性エマルションの均質性やそれから形成された塗膜またはフィルムの機械的強度を低下させることになる。

上記のような欠点を解消するために、上記酸化防止剤を液状化したイソオクチル-3-(3,5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネートが提案されている。これを使用することにより、樹脂水性エマルションに対する分散性はかなり改良できるが、それでも、乳化分散には大量の乳化剤が必要となり、塗膜化したときの耐水性に悪影響を及ぼすことが容易に予測される。また、酸化防止剤の経時的なブリードアウトも懸念される。

本発明の目的は、酸化防止機能性樹脂エマルションまたは酸化防止機能性樹脂水性エマルションが、他の樹脂のエマルションまたは他の樹脂の水性エマルション中へ添加した場合の分散性に優れること、他の樹脂のエマルションまたは水性エマルションの分散安定性を向上させること、添加して得られた樹脂で、酸化防止機能性樹脂が該他の樹脂の好ましい特性を損なうことがないこと、該他の樹脂に優れた耐光性を付与すること、該添加して得られた樹脂からなる塗膜表面への酸化防止機能性樹脂のブリードアウトが少ないこと、該添加して得られた樹脂に長期に亘って安定な耐光性を付与し、更に他の樹脂が耐アルカリ性や耐溶剤性に乏しい場合に他の樹脂に優れた耐アルカリ性や耐溶剤性をも付与できることの諸特性を有する酸化防止機能性樹脂エマルション及び酸化防止機能性樹脂水性エマルションを与えることであり、またそれらを他の樹脂のエマルションまたは他の樹脂の水性エマルション

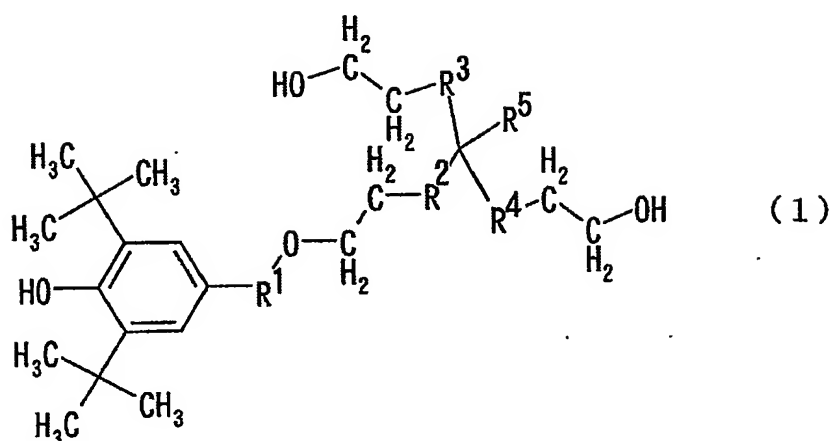
中へ添加して得られる樹脂エマルジョン及び樹脂水性エマルジョンを与えることであり、また酸化防止機能性樹脂を与えることである。

#### 発明の開示

本発明者らは、上記課題を解決すべく鋭意研究を重ねた結果、公知の特定の酸化防止剤を原料にして得られる重合体のエマルジョン又は水性エマルジョンが、他の樹脂のエマルジョン又は他の樹脂の水性エマルジョン中への分散性に優れ、他の樹脂に優れた耐光性及び耐アルカリ性を与えることを見い出し、本発明を完成するに至った。

即ち、本発明の第1は、アルコール性水酸基を2個以上有する酸化防止剤（A）、必要に応じて使用されるポリオール化合物（B）、カルボキシル基及び活性水素基を含有する化合物（C）及び有機ポリイソシアネート（D）とを有機溶媒中でウレタン化反応し、得られる樹脂溶液を中和剤（E）により中和した後、水に分散して得られる酸化防止機能性樹脂エマルジョンを提供する。

本発明の第2は、アルコール性水酸基を2個以上有する酸化防止剤（A）が、一般式（1）で表される本発明の第1に記載の酸化防止機能性樹脂エマルジョンを提供する。



(式中、 $\text{R}^1$ は炭素数1～10までのアルキレン基又は／及び $-(\text{CH}_2-\text{CO})_m-$ 、 $\text{R}^2$ 、 $\text{R}^3$ 、 $\text{R}^4$ は各々炭素数1～10までのアルキレン基又は／及び $-(\text{CH}_2-\text{O})_n-$ 、 $\text{R}^5$ は炭素数1～10までのアルキル基または水素原子、 $m$ 及び $n$ は各々1～10の整数である。)

本発明の第3は、アルコール性水酸基を2個以上有する酸化防止剤(A)の構成単位を、樹脂中10重量%以上含有する本発明の第1又は2に記載の酸化防止機能性樹脂エマルジョンを提供する。

本発明の第4は、カルボキシル基及び活性水素基を含有する化合物(C)がジメチロールプロピオン酸、ジメチロールブタン酸、ポリアミンと酸無水物との反応物、ジメチロールプロピオン酸またはジメチロールブタン酸を開始剤としたラクトン付加物の群から選ばれる少なくとも1つである本発明の第1～3のいずれかに記載の酸化防止機能性樹脂エマルジョンを提供する。

本発明の第5は、他の樹脂エマルジョンと本発明の第1～4のいずれかに記載の酸化防止機能性樹脂エマルジョンからなる樹脂エマルジョン組成物を提供する。

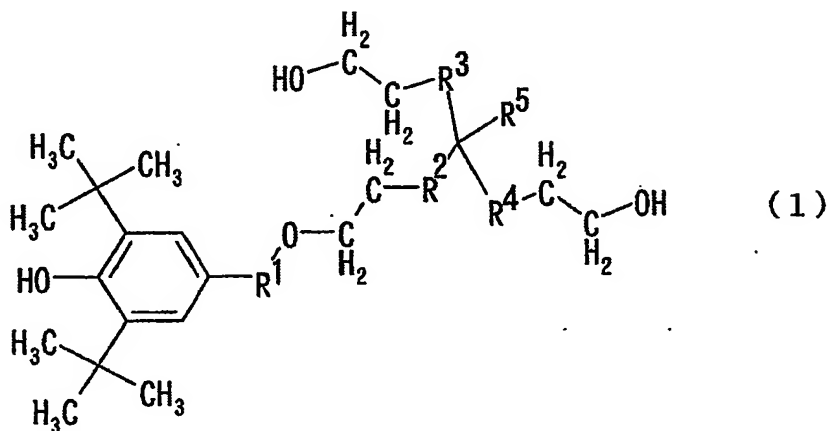
本発明の第6は、本発明の第1～4のいずれかに記載の酸化防

止機能性樹脂エマルションから有機溶媒を除去することにより得られる酸化防止機能性樹脂水性エマルションを提供する。

本発明の第 7 は、他の樹脂の水性エマルションと本発明の第 6 に記載の酸化防止機能性樹脂水性エマルションからなる樹脂水性エマルション組成物を提供する。

本発明の第 8 は、水酸基を 2 個以上有する酸化防止剤 (A)、必要に応じて使用されるポリオール化合物 (B)、カルボキシル基及び活性水素基を含有する化合物 (C) 及び有機ポリイソシアネート (D) とのウレタン化反応により得られる酸化防止機能性樹脂を提供する。

本発明の第 9 は、アルコール性水酸基を 2 個以上有する酸化防止剤 (A) が、一般式 (1) で表される本発明の第 8 に記載の酸化防止機能性樹脂を提供する。



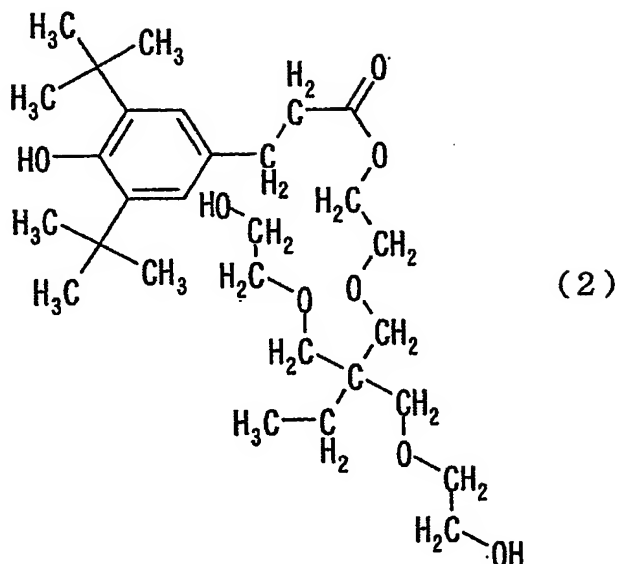
(式中、 $R^1$ は炭素数 1 ～ 10 までのアルキレン基又は／及び  $-(CH_2-CO)_m-$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^4$ は各々炭素数 1 ～ 10 までのアルキレン基又は／及び  $-(CH_2-O)_n-$ 、 $R^5$ は炭素数 1 ～ 10 までのアルキル基または水素原子、 $m$ 及び  $n$ は各々 1 ～ 10 の整数である。)

発明を実施するための最良の形態

以下に本発明の実施の形態を説明する。

アルコール性水酸基を2個以上有する酸化防止剤（A）

本発明において、アルコール性水酸基を2個以上有する酸化防止剤（A）（成分（A））としては、それ自体が酸化防止剤としての性能を有するものであり、ウレタン化反応に寄与できる水酸基を2個以上有するものであり、前記一般式（1）で表されるものが例示される。一般式（1）において、 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^4$ が表わす炭素数（C数）1～10のアルキレン基としては、メチレン、エチレン、プロピレン、トリメチレン、テトラメチレン、ペンタメチレン、ヘキサメチレン、ヘプタメチレン、オクタメチレン、デカメチレン等が挙げられる。 $R^5$ が表わす炭素数（C数）1～10のアルキル基としては、メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ブチル、sec-ブチル、tert-ブチル、イソブチル、アミル、tert-アミル、ヘキシル、1-エチルペンチル、ヘプチル、イソヘプチル、tert-ヘプチル、1-エチルヘプチル、オクチル、ノニル、イソノニル、デシル等が挙げられる。一般式（1）で表されるものとしては、下記式（2）で示される化合物が取扱い易さおよび入手のし易さの点で好ましい。



この化合物は、CHINOX 5 2 8 (CHITEC CHEMICAL製)として入手することができる。

#### ポリオール化合物 (B)

本発明に係るウレタン化反応においては任意成分として、ポリオール化合物 (B) (成分 (B)) を随意に用いることができる。化合物 (B) としては、ポリエステルポリオール、ポリエーテルポリオール、ポリカーボネートポリオール、ポリ(メタ)アクリルポリオール、ポリアルキルポリオール、ポリアルキレンポリオール等が挙げられる。これらのポリオール化合物は、単独あるいは2種以上の併用系で用いられる。化合物 (B) は、成分 (A) 100重量部に対して0～200重量部、更には0～100重量部用いることが好ましい。化合物 (B) は特に皮膜に弾性が必要とされる場合に使用される。

#### カルボキシル基及び活性水素基を含有する化合物 (C)



また、本発明に係るウレタン化反応成分の一つであるカルボキシル基及び活性水素基を含有する化合物(C) (成分(C)) としては、ジメチロールプロピオン酸、ジメチロールブタン酸、ポリアミンと酸無水物との反応物、ジメチロールプロピオン酸やジメチロールブタン酸を開始剤としたラクトン付加物等が挙げられる。化合物(C) は、成分(A) 100重量部に対して1～15重量部、更には3～10重量部用いることが好ましい。化合物(C) の量が1重量部未満では、水分散したときの分散安定性が低下することがあり、逆に、15重量部を越えると皮膜化したときの耐水性が低下することがあるので、いずれも好ましくない。

#### 有機ポリイソシアネート(D)

本発明において使用される有機ポリイソシアネート(D) (成分(D)) としては、2, 4-トルエンジイソシアネート、2, 6-トルエンジイソシアネート、2, 2'-ジフェニルメタンジイソシアネート、2, 4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、4, 4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、ジフェニルジメチルメタンジイソシアネート、ジベンジルジイソシアネート、ナフチレンジイソシアネート、フェニレンジイソシアネート、キシレンジイソシアネート、テトラメチルキシリレンジイソシアネート等の芳香族ジイソシアネート、テトラメチレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、リジンジイソシアネート、2-メチルペンタン-1, 5-ジイソシアネート、3-メチルペンタン-1, 5-ジイソシアネート、2, 2, 4-トリメチルヘキサメチレン-1, 6-ジイソシアネート等の脂肪族ジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート(IPDI)、シクロヘキシルジイソシアネート、水添キシリレンジイソシアネート、水添

ジフェニルメタンジイソシアネート、水添トリメチルキシリレンジイソシアネート等の脂環族ジイソシアネートがある。これらの有機ポリイソシアネートは、単独であるいは2種以上の併用系で用いられる。さらに、これらのアダクト変性体、カルボジイミド変性体、アロファネート変性体、ピュレット変性体、ウレトジオン変性体、ウレトイミン変性体、イソシアヌレート変性体等の変性体も使用できる。これらのポリイソシアネートは、得られるポリウレタンの耐光性を考慮するとヘキサメチレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、水添キシリレンジイソシアネート、水添ジフェニルメタンジイソシアネートが好ましい。

有機ポリイソシアネート(D)の使用量は(成分(A) + 成分(B) + 成分(C)) 100部に対して35 ~ 100重量部、好ましくは35 ~ 80重量部、さらに好ましくは40 ~ 60重量部である。有機ポリイソシアネート(D)の使用量が35重量部より少ないとエマルションの分子量が低くなり皮膜強度の低下が起こる。逆に100重量部より多いと残存するイソシアネート基が水と反応し、保存中に増粘などの経時変化を起こす可能性があり、いずれの場合も好ましくない。

#### 中和剤(E)

中和剤(E)としては、アンモニア、エチルアミン、トリメチルアミン、トリエチルアミン、トリイソプロピルアミン、トリブチルアミン、トリエタノールアミン、N-メチルジエタノールアミン、N-フェニルジエタノールアミン、モノエタノールアミン、ジメチルエタノールアミン、ジエチルエタノールアミン、モルホリン、N-メチルモルホリン、2-アミノ-2-エチル-1-プロパノール等の有機アミン類、リチウム、カリウム、ナトリウム

等のアルカリ金属、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム等の無機アルカリ類等が挙げられるが、乾燥後の耐候性や耐水性を向上させるためには、加熱によって容易に解離する揮発性の高いものが好ましく、アンモニア、トリメチルアミン、トリエチルアミンが好ましい。また、これらの中和剤は、単独であるいは2種以上の併用系で用いられる。中和剤(E)の使用量は成分(C)の種類および使用量に応じて変動するが、モル比で成分(C)／中和剤(E) = 1／0.5 ～ 1／1.5程度使用される。

酸化防止剤(A)、随意に用いられる化合物(B)、化合物(C)及び有機ポリイソシアネート(D)とのウレタン化反応は、各成分を一括して反応させてもよいし、酸化防止剤(A)（又は化合物(B)と共に）と有機ポリイソシアネート(D)を反応させ、次いで化合物(C)と反応させてもよいし、化合物(C)と有機ポリイソシアネート(D)を反応させ、次いで酸化防止剤(A)（又は化合物(B)と共に）と反応させてもよい。

反応は、例えばトルエン、キシレン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、アセトン等の比較的低い沸点を有する有機溶剤の存在下、通常は使用される溶剤の沸点以下の温度、具体的には20℃～溶媒の沸点、好ましくは、（溶媒の沸点－10℃）～溶媒の沸点、反応時間は1～24時間、好ましくは、3～12時間という条件で、ガスクロマトグラフィー等で有機ポリイソシアネート(D)の残存濃度を追跡しながら行われる。比較的低い沸点を有する有機溶剤を使用するのは、エマルジョン化した後、蒸発により除去しやすいからである。

得られた反応生成物を含む樹脂溶液を前記中和剤(E)で中和し、必要に応じてドデシルベンゼンスルホン酸、ポリオキシエチ

レンノニルフェニルエーテル等の乳化剤により水に分散させて、エマルジョン化する（酸化防止性樹脂エマルジョン）。さらに、エマルジョン化した後、有機溶剤を、例えば、エバポレーター、真空蒸留等により除去することにより、実質的に有機溶剤の無い酸化防止性樹脂水性エマルジョンが得られる。

更にこれから樹脂を乾燥して酸化防止性樹脂を得ることもできる。得られた酸化防止性樹脂エマルジョンまたは酸化防止性樹脂水性エマルジョンは、固形分濃度 5 ～ 60 重量%、好ましくは 20 ～ 50 重量%、より好ましくは 30 ～ 45 重量%として用いることができる。固形分濃度が 5 重量%未満では、優れた性能を有する樹脂被膜を形成させにくく、逆に、60 重量%を越える場合には粘度が高すぎて塗布する際の作業性に支障を来すので、好ましくない。

上記のように、本発明は、成分（A）、随意に用いられる成分（B）、成分（C）及び成分（D）とのウレタン化反応により得られる酸化防止機能性樹脂を含むが、成分（A）が式（1）で表されるものを用いた酸化防止機能性樹脂が特に好ましい。

この実質的に有機溶剤や水を含まない酸化防止機能性樹脂は、高分子型樹脂添加剤として各種熱可塑性樹脂や熱硬化性樹脂に添加することにより、優れた酸化防止機能を付与することができる。この場合の酸化防止機能性樹脂の形態は特に限定されずにペレット状、顆粒状、粉体状などが挙げられる。

本発明において、前記のようにウレタン化した樹脂は、水分散能を持たせるために、親水基としてカルボキシル基を分子中に導入しているが、必要に応じて、スルホン酸基、リン酸基、ホスホン酸基等のカルボキシル基以外のアニオン性極性基、第4級アン

モニウム塩等のカチオン性極性基、エーテル基等のノニオン性極性基を導入してもよい。

#### 他の樹脂エマルション

本発明の樹脂エマルション組成物または樹脂水性エマルション組成物を構成するその他の樹脂のエマルションとしては、特に制限がなく従来公知のものを広く使用することができるが、酸化防止機能性樹脂エマルションの添加し易さ等を考慮すると、熱可塑性樹脂のエマルションがより好適に使用できる。エマルション化する熱可塑性樹脂としては、例えばポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデン、ポリオレフィン、ポリカーボネート、ポリスチレン、アクリル樹脂、メタクリル樹脂、ポリアミド、ポリエステル、アクリロニトリル-ブタジエンスチレン（ABS）樹脂、ポリウレタン樹脂、塩化ビニル-塩化ビニリデン-アクリロニトリル共重合体、アクリロニトリル-スチレン（AS）樹脂、酢酸ビニル樹脂、ポリフェニレンエーテル、ポリスルホン、ポリエーテルスルホン、ポリエーテルエーテルケトン、液晶プラスチック等を挙げることができる。この中でも、例えばポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデン、ポリオレフィン、ポリカーボネート、ポリスチレン、アクリル樹脂、メタクリル樹脂、ポリアミド、ポリエステル、ABS樹脂、ポリウレタン樹脂等を好ましく使用できる。更にこれらの中でもポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデン、ポリカーボネート、ポリエステル、ポリウレタン樹脂等の耐アルカリ性に乏しい熱可塑性樹脂やポリアミド等の耐溶剤性に乏しい熱可塑性樹脂を特に好ましく使用できる。本発明ではこれらの樹脂のエマルションを1種単独で使用してもよいし、2種以上混合して使用してもよい。これらの樹脂のエマルションは、市販品を入手して使

用することができる。

なお、他の樹脂エマルジョンと本発明の酸化防止機能性樹脂エマルジョンからなる樹脂エマルジョン組成物を製造する場合は、他の樹脂エマルジョンは、有機溶媒エマルジョンでも水性エマルジョンでもよい。一方、他の樹脂エマルジョンと酸化防止機能性樹脂水性エマルジョンからなる樹脂水性エマルジョン組成物を製造する場合には、他の樹脂エマルジョンは他の樹脂の水性エマルジョンが好ましい。

本発明の樹脂エマルジョン組成物または樹脂水性エマルジョン組成物を構成する前記その他の樹脂エマルジョン及び酸化防止機能性樹脂エマルジョンの配合割合としては、特に制限がなく広い範囲内から適宜選択できるが、好ましくは、その他の樹脂／酸化防止機能性樹脂（固形分）を重量比で  $80 \sim 99.995 / 20 \sim 0.005$ 、更に好ましくは  $90 \sim 99.9 / 10 \sim 0.1$ （両者の合計は  $100$  となる。）となるように配合する。

本発明の酸化防止機能性樹脂エマルジョン、酸化防止機能性樹脂水性エマルジョン、それらを含む樹脂エマルジョン組成物および樹脂水性エマルジョン組成物には、更に必要に応じて紫外線吸収剤、光安定剤、加工安定剤、老化防止剤、相溶化剤等の公知の添加剤の少なくとも  $1$  種を配合することができる。

紫外線吸収剤としては、例えば、 $2-(2\text{-ヒドロキシ}-3,5\text{-ビス}(\alpha, \alpha\text{-ジメチルベンジル})\text{フェニル})-2\text{H-ベンゾトリアゾール}$ 、 $2-(3,5\text{-ジ-}t\text{-アミル-2-ヒドロキシフェニル})\text{ベンゾトリアゾール}$ 等を挙げることができる。光安定剤としては、例えば  $\text{ビス}(2,2,6,6\text{-テトラメチル-4-}$

ピペリジル)セバケート等のヒンダードアミン系光安定剤、ジブチルジチオカルバミン酸ニッケル等のニッケル塩系光安定剤等を挙げることができる。

加工安定剤としては、例えばトリス(2,4-ジ-tert-ブチルフェニル)ホスフェート等のリン系加工安定剤等を挙げることができる。

老化防止剤としては、例えば1,1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)シクロヘキセン、N,N'-ジフェニル-p-フェニレンジアミン等を挙げることができる。

これら添加剤の配合量は特に制限されないが、通常、酸化防止機能性樹脂分に対して0.01~20重量%程度用いることが好ましい。

本発明の酸化防止機能性樹脂エマルション、樹脂エマルション組成物、酸化防止機能性樹脂水性エマルション、および樹脂水性エマルション組成物は、樹脂の水性エマルションが使用される全ての用途に使用可能であるが、特に日光又は紫外線を含む光及び熱に晒される可能性のある用途に特に好適に使用できる。具体例としては、例えばガラス代替品とその表面コーティング材、住居、施設、輸送機器等の窓ガラス、採光ガラス及び光源保護ガラス用のコーティング材、住居、施設、輸送機器等の内外装材及び内外装用塗料、蛍光灯、水銀灯等の紫外線を発する光源用部材、精密機械、電子電気機器用部材、各種ディスプレイから発生する電磁波等の遮断用材、食品、化学品、薬品等の容器又は包装材、農工業用シート又はフィルム材、印刷物、染色物、染顔料等の退色防止剤、日焼け止めクリーム、シャンプー、リンス、整髪料等の化

粧品、スポーツウェア、ストッキング、帽子等の衣料用繊維製品及び繊維、カーテン、絨毯、壁紙等の家庭用内装品、プラスチックレンズ、コンタクトレンズ、義眼等の医療用器具、光学フィルター、プリズム、鏡、写真材料等の光学用品、テープ、インク等の文房具、標示板、標示器等とその表面コーティング材等を挙げることができる。

### 実施例

以下、実施例により本発明を更に具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例によって限定されるものでない。

#### (実施例 1)

冷却管、窒素導入管、滴下ロート、温度計及び攪拌器を備えたガラス製フラスコにアセトン 163.78 重量部、イソホロンジイソシアネート 263.18 重量部を入れ、窒素雰囲気下、攪拌しながら、前記式 (2) で表される酸化防止剤 (A) [CHINOX 528 (CHITEC CHEMICAL 製)] 343.74 重量部を滴下した。フラスコの温度を 65℃ に昇温し、2 時間反応を行い、ジメチロールブタン酸 (DMBA) 48.19 重量部を仕込み、さらに、ジブチルスズジラウレート 0.30 重量部を仕込んで、10 時間反応を継続してプレポリマーを合成した。反応終了時の NCO 濃度は、0.492 mmol/g (理論 NCO 濃度 0.484 mmol/g) で、ゲルパーミエーションクロマトグラフ (GPC) によるプレポリマーの数平均分子量は、4000、重量平均分子量は 8000 であった。

次に、ジメチルアミノエタノール 28.65 重量部を加えて、カルボキシル基を中和し、中和後のプレポリマーのアセトン溶液を、水 1600 重量部中に攪拌しながら滴下してエマルション化



した。その後、溶媒のアセトン減圧で除去し、目的の酸化防止機能性樹脂水性エマルジョン（A-1）を得た。この酸化防止機能性樹脂水性エマルジョンの不揮発分濃度は40重量%で、光散乱粒子径測定装置（大塚電子製、ELS-800）による平均粒子径は75nmであった。

#### （実施例2）

冷却管、窒素導入管、滴下ロート、温度計及び攪拌器を備えたガラス製フラスコにアセトン163.78重量部、イソホロンジイソシアネート264.41重量部を入れ、窒素雰囲気下、攪拌しながら、上記酸化防止剤[CHINOX528]347.41重量部を滴下した。フラスコの温度を65℃に昇温し、2時間反応を行い、ジメチロールプロピオン酸（DMPA）43.30重量部を仕込み、さらに、ジブチルスズジラウレート0.30重量部を仕込んで、10時間反応を継続してプレポリマーを合成した。反応終了時のNCO濃度は、0.495mmol/g（理論NCO濃度0.484mmol/g）で、ゲルパーミエーションクロマトグラフ（GPC）によるプレポリマーの数平均分子量は、4000、重量平均分子量は8000であった。

次に、ジメチルアミノエタノール28.65重量部を加えて、カルボキシル基を中和し、中和後のプレポリマーのアセトン溶液を、水1600重量部中に攪拌しながら滴下してエマルジョン化した。その後、溶媒のアセトン減圧で除去し、目的の酸化防止機能性樹脂水性エマルジョン（A-2）を得た。この酸化防止機能性樹脂水性エマルジョンの不揮発分濃度は40重量%で、上記光散乱粒子径測定装置による平均粒子径は70nmであった。

(実施例 3、実施例 4 及び比較例 1、比較例 2)

ポリウレタン水性エマルジョン Neorez R-960 (アピシア株式会社製、不揮発分濃度 40%) の固形分 100 重量部に対し、実施例 3 では前記実施例 1 で得た酸化防止性樹脂水性エマルジョン (不揮発分濃度 40 重量%) を、実施例 4 では前記実施例 2 で得た酸化防止性樹脂水性エマルジョン (不揮発分濃度 40 重量%) を、比較例 1 では従来の酸化防止剤 (2, 6-ジ-tert-ブチル-4-メチルフェノール) を、比較例 2 では n-オクタデシル-3-(3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル) プロピオネートの PVA 分散剤による強制乳化エマルジョン (固形分 40%、吉富ファインケミカル株式会社製、トミノックス SS) を、固形分重量で表 1 に示す割合で混合し、これらを各々テフロンコートしたガラス板上に乾燥後のフィルム厚みが 100  $\mu$ m になるように流延し、室温で 14 日間キュア乾燥し、フィルムを得た。

それぞれの配合品を 7 日間放置後、配合液の安定性を調べた。

安定：○、分離あり：△、沈降有り：×

フィルムをサンシャインウェザーメーターによる暴露試験に供し、1000 時間暴露後引張り強度試験を行ない、それぞれの引張り破壊伸び率を調べた。試験条件を以下に示す。

(1) 暴露試験使用機種：デューサイクルサンシャインウェザーメーター WEL-SUN-DC、スガ試験機 (株) 製、光源：カーボンアーク、降雨サイクル：120 分毎に 18 分間降雨、温度：ブラックパネル 80℃

(2) 引張り強度試験使用機種：島津オートグラフ DSC、(株) 島津製作所製、条件：200 kg/FS、クロスヘッドスピード 50 mm/分、GL = 30 mm

試験結果を表 1 に示す。

表 1

	添加量 (部)	配合安定性	初期 (%)	1000時間後 (%)
実施例 3	3	○	198	196
実施例 4	3	○	200	198
比較例 1	3	×	168	101
比較例 2	3	△	190	170
	0	—	206	18

表 1 から、本発明品が従来品に比し優れた耐光性（酸化防止機能）を有していることが判る。なお、ポリウレタン化していないものは配合安定性が悪く、ポリウレタン化されたものと同じような評価ができなかった。

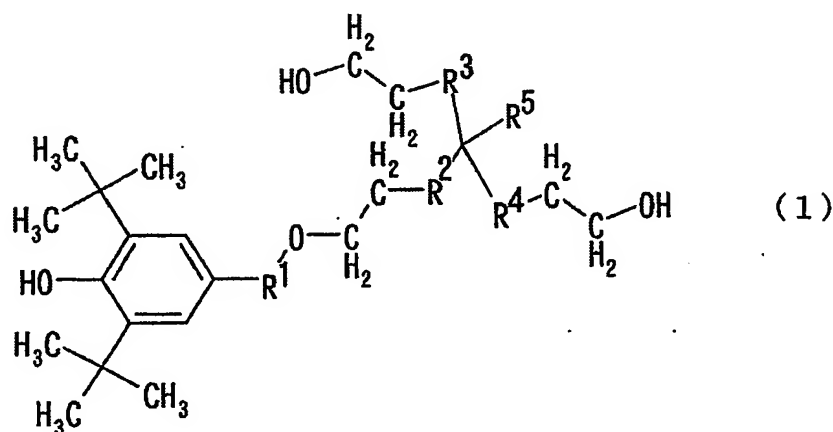
#### 産業上の利用可能性

本発明によれば、高いレベルでしかも長期的に安定した耐光性を有する酸化防止性樹脂の水性エマルション等を提供することができる。

## 請 求 の 範 囲

1. アルコール性水酸基を2個以上有する酸化防止剤(A)、必要に応じて使用されるポリオール化合物(B)、カルボキシル基及び活性水素基を含有する化合物(C)及び有機ポリイソシアネート(D)とを有機溶媒中でウレタン化反応し、得られる樹脂溶液を中和剤(E)により中和した後、水に分散して得られる酸化防止機能性樹脂エマルジョン。

2. アルコール性水酸基を2個以上有する酸化防止剤(A)が、一般式(1)で表される請求項1記載の酸化防止機能性樹脂エマルジョン。



(式中、R<sup>1</sup>は炭素数1～10までのアルキレン基又は／及び-(CH<sub>2</sub>-CO)<sub>m</sub>-、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>、R<sup>4</sup>は各々炭素数1～10までのアルキレン基又は／及び-(CH<sub>2</sub>-O)<sub>n</sub>-、R<sup>5</sup>は炭素数1～10までのアルキル基または水素原子、m及びnは各々1～10の整数である。)

3. アルコール性水酸基を2個以上有する酸化防止剤(A)の

構成単位を、樹脂中 10 重量%以上含有する請求項 1 又は 2 に記載の酸化防止機能性樹脂エマルション。

4. カルボキシル基及び活性水素基を含有する化合物 (C) がジメチロールプロピオン酸、ジメチロールブタン酸、ポリアミンと酸無水物との反応物、ジメチロールプロピオン酸またはジメチロールブタン酸を開始剤としたラクトン付加物の群から選ばれる少なくとも 1 つである請求項 1 ~ 3 のいずれかに記載の酸化防止機能性樹脂エマルション。

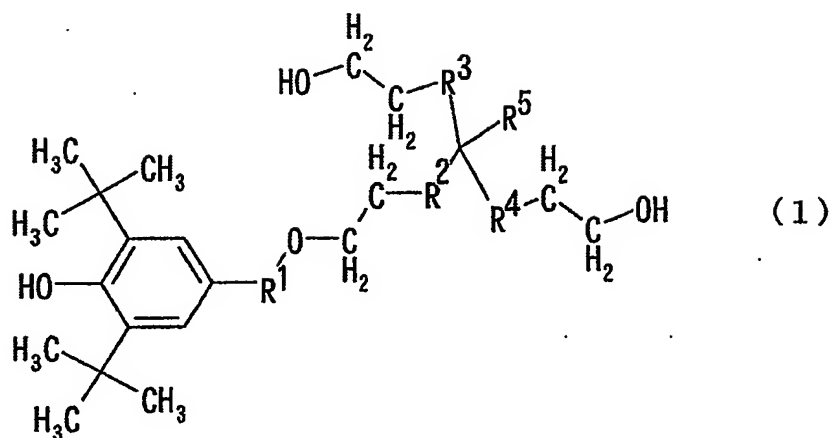
5. 他の樹脂エマルションと請求項 1 ~ 4 のいずれかに記載の酸化防止機能性樹脂エマルションからなる樹脂エマルション組成物。

6. 請求項 1 ~ 4 のいずれかに記載の酸化防止機能性樹脂エマルションから有機溶媒を除去することにより得られる酸化防止機能性樹脂水性エマルション。

7. 他の樹脂の水性エマルションと請求項 6 に記載の酸化防止機能性樹脂水性エマルションからなる樹脂水性エマルション組成物。

8. 水酸基を 2 個以上有する酸化防止剤 (A)、必要に応じて使用されるポリオール化合物 (B)、カルボキシル基及び活性水素基を含有する化合物 (C) 及び有機ポリイソシアネート (D) とのウレタン化反応により得られる酸化防止機能性樹脂。

9. アルコール性水酸基を 2 個以上有する酸化防止剤 (A) が、一般式 (1) で表される請求項 8 記載の酸化防止機能性樹脂。



(式中、 $R^1$ は炭素数1～10までのアルキレン基又は／及び $-(CH_2-CO)_m-$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^4$ は各々炭素数1～10までのアルキレン基又は／及び $-(CH_2-O)_n-$ 、 $R^5$ は炭素数1～10までのアルキル基または水素原子、 $m$ 及び $n$ は各々1～10の整数である。)

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.  
PC/P03/00491

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl<sup>7</sup> C08G18/32, C08L75/04

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl<sup>7</sup> C08G18/00-18/87, C08L75/04

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2003
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2003	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2003

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

CA (STN), REGISTRY (STN)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 9-40737 A (Daicel Chemical Industries, Ltd.), 10 February, 1997 (10.02.97), Claims 1, 3; page 3, left column, lines 25 to 35; page 5, left column, line 50 to right column, line 30; page 6, left column, lines 14 to 16 (Family: none)	1-9
A	JP 62-109813 A (Polyvinyl Chemicals Inc.), 21 May, 1987 (21.05.87), Claim 1; page 5, upper right column, line 13 to lower left column, line 4; page 7, upper left column, lines 2 to 16 & GB 8524579 A & DE 3689604 C & EP 220000 A2 & US 4801644 A & CA 1289967 A	1-9

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"E" earlier document but published on or after the international filing date	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"&" document member of the same patent family
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search 16 April, 2003 (16.04.03)	Date of mailing of the international search report 30 April, 2003 (30.04.03)
--	---

Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

## International Publication No.

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Form PCT/ISA/210 (continuation of second sheet) (July 1998)



## A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int Cl<sup>7</sup> C08G 18/32, C08L 75/04

## B. 調査を行った分野

## 調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int Cl<sup>7</sup> C08G 18/00-18/87  
C08L 75/04

## 最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1922-1996年  
 日本国公開実用新案公報 1971-2003年  
 日本国実用新案登録公報 1996-2003年  
 日本国登録実用新案公報 1994-2003年

## 国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

CA (STN)  
REGISTRY (STN)

## C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	JP 9-40737 A (ダイセル化学株式会社) 1997. 02. 10 請求項1, 3、第3頁左欄第25-35行、第5頁左欄第50行-右欄第30行 第6頁左欄第14-16行 (ファミリーなし)	1-9
A	JP 62-109813 A (ポリビニル・ケミカル・インコーポレイテッド) 1987. 05. 21 特許請求の範囲1、第5頁右上欄第13行-左下欄第4行、第7頁左上 欄第2-16行 & GB 8524579 A & DE 3689604 C & EP 220000 A2 & US 4801644 A & CA 1289967 A	1-9

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの  
 「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの  
 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)  
 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献  
 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの  
 「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの  
 「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの  
 「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

16. 04. 03

国際調査報告の発送日

30. 04. 03

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)  
 郵便番号100-8915  
 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

関 政 立

4 J

3 1 3 0

電話番号 03-3581-1101 内線 3455

C (続き) . 関連すると認められる文		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	JP 2000-169701 A (三洋化成工業株式会社) 2000. 06. 20 請求項1-5、第3頁左欄第27-36行 (ファミリーなし)	1-9
P, A	JP 2002-187344 A (ダイセル化学株式会社) 2002. 07. 02 請求項1-4、第5頁左欄第20-26行、第6頁左欄第28行-右欄第10行 (ファミリーなし)	1-9
A	EP 463835 A2 (MINESOTA MINING AND MANUFACTURING COMPANY) 1992. 01. 02 Claims 1-4 & US 5173300 A	1, 8
A	JP 50-16381 B2 (サ・ビー・エフ・ゲットリッチ・カンパニー) 1975. 06. 12 特許請求の範囲1、第6頁左欄第25-32行、第10頁右欄第23行-第11 頁表I & DE 2120285 A & US 3678047 A & GB 1332988 A & NL 7105672 A & FR 2086402 A5	1, 8